

CURABLE COMPOSITION

Publication number: JP2000109676

Publication date: 2000-04-18

Inventor: DOI TAKAO; WATABE TAKASHI; MATSUMOTO TOMOKO; HAYASHI TOMOYOSHI

Applicant: ASAHI GLASS CO LTD

Classification:

- **international:** C08K5/00; C08F8/42; C08G65/32; C08G65/336; C08L71/02; C08L83/04; C08L101/00; C08L101/10; C08K5/00; C08F8/00; C08G65/00; C08L71/00; C08L83/00; C08L101/00; (IPC1-7): C08F8/42; C08L71/02; C08G65/336; C08K5/00; C08L83/04; C08L101/00; C08L101/10

- **European:**

Application number: JP19980287008 19981008

Priority number(s): JP19980287008 19981008

Report a data error here

Abstract of JP2000109676

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a curable compsn. improved in curability and stain resistance by using a polymer having hydrolyzable silicon groups, a cure catalyst, and a polymeric plasticizer having a specified mol.wt. and/or a plasticizer having a specified viscosity as the essential ingredients.

SOLUTION: This compsn. contains 100 pts.wt. polymer comprising a polymer (A) having hydrolyzable silicon groups represented by the formula: -SiXaR13-a and/or polymer (B) having a polyoxyalkylene main chain, 0.001-10 pts.wt. cure catalyst (e.g. an alkyl titanate), and 1-200 pts.wt. plasticizer comprising a polymeric plasticizer having a mol.wt. of 1,000 or higher and/or a plasticizer having a viscosity of 8 P or higher at 25 deg.C, as the esstetial ingredients, and further contains 0.001-1,000 pts.wt. filler and 0-30 pts.wt. silane coupling agent. Polymer A has a mol.wt. of 8,000-50,000 and at least a part of polymer A is a polymer having hydrolyzable silicon groups represented by the formula wherein a is 3. In the formula, R1 is a 1-20C monovalent org. group; X is a hydroxyl or hydrolyzable group; and a is 1, 2, or 3.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-109676

(P2000-109676A)

(43)公開日 平成12年4月18日 (2000.4.18)

(51)Int.Cl.⁷
C 08 L 71/02
C 08 G 65/336
C 08 K 5/00
C 08 L 83/04
101/00

識別記号

F I
C 08 L 71/02
C 08 G 65/32
C 08 K 5/00
C 08 L 83/04
101/00

テマコード(参考)
4 J 0 0 2
Q 4 J 0 0 5
4 J 1 0 0

審査請求 未請求 請求項の数13 O.L (全 17 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平10-287008

(22)出願日 平成10年10月8日 (1998.10.8)

(71)出願人 000000044

旭硝子株式会社
東京都千代田区有楽町一丁目12番1号

(72)発明者 土居 孝夫

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地
旭硝子株式会社内

(72)発明者 渡部 崇

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地
旭硝子株式会社内

(72)発明者 松本 知子

東京都千代田区丸の内二丁目1番2号 旭
硝子株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 硬化性組成物

(57)【要約】

【課題】硬化性および塗料耐汚染性に優れる室温硬化性組成物の提供。

【解決手段】3つの加水分解性基がケイ素に結合した加水分解性ケイ素基を必須成分として有する重合体

(A)、硬化触媒 (K)、および高分子可塑剤 (L) および/または25°Cでの粘度が8ボアズ以上の可塑剤

(M) からなる室温硬化性組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】下記式(1)で表される加水分解性ケイ素基を有する重合体であって、該重合体の一部または全部が式(1)のaが3である加水分解性ケイ素基を有する重合体である重合体(A)、硬化触媒(K)、分子量1000以上の高分子可塑剤(L)および/または25°Cでの粘度が8ボアズ以上の可塑剤(M)必須成分とする室温硬化性組成物。

-S_iX_aR¹_{3-i}... (1)

(式(1)中、R¹は炭素数1~20の置換または非置換の1価の有機基、Xは水酸基または加水分解性基、aは1、2または3を示す。ただし、R¹が複数個存在するときは、それらのR¹は同じでも異なってもよく、Xが複数個存在するときは、それらのXは同じでも異なってもよい。)

【請求項2】重合体(A)の分子量が8000~5000である、請求項1記載の室温硬化性組成物。

【請求項3】重合体(A)が、式(1)で表される加水分解性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン重合体(B)である、請求項1または2記載の室温硬化性組成物。

【請求項4】ポリオキシアルキレン重合体(B)の分子量分布M_w/M_nが1.7以下である、請求項3記載の室温硬化性組成物。

【請求項5】ポリオキシアルキレン重合体(B)が、開始剤の存在下、複合金属シアン化物錯体を触媒として環状エーテルを重合させて得られるポリオキシアルキレン重合体の末端に、式(1)で表される加水分解性ケイ素基を導入して得られる重合体である、請求項3または4記載の室温硬化性組成物。

【請求項6】ポリオキシアルキレン重合体(B)が、開始剤の存在下、環状エーテルを重合させて得られる、分子量分布M_w/M_nが1.7以下であるポリオキシアルキレン重合体の末端に、式(1)で表される加水分解性ケイ素基を導入して得られる重合体である、請求項3、4または5記載の室温硬化性組成物。

【請求項7】ポリオキシアルキレン重合体(B)が、さらに、重合性不飽和基含有単量体(C)を重合して得られる重合体(D)を含有する、請求項3、4、5または6記載の室温硬化性組成物。

【請求項8】ポリオキシアルキレン重合体(B)が、さらに、ポリオキシアルキレン重合体(B)中で重合性不飽和基含有単量体(C)を重合して得られる重合体(D)を含有する、請求項3、4、5または6記載の室温硬化性組成物。

【請求項9】重合性不飽和基含有単量体(C)の一部または全部が、重合性不飽和基を有し、かつ、グリシジル基および/または式(1)で表される加水分解性ケイ素基を有する単量体である、請求項7または8記載の室温硬化性組成物。

【請求項10】重合体(A)の一部または全部が、式(1)中のaが1または2である加水分解性ケイ素基および式(1)中のaが3である加水分解性ケイ素基を併有する重合体である、請求項1、2、3、5、6、7、8または9記載の室温硬化性組成物。

【請求項11】重合体(A)が、式(1)中のaが1または2である加水分解性ケイ素基を有する重合体および式(1)中のaが3である加水分解性ケイ素基を有する重合体の両方を含有する、請求項1、2、3、5、6、7、8または9記載の室温硬化性組成物。

【請求項12】重合体(A)が、加水分解性ケイ素基として式(1)中のaが3である加水分解性ケイ素基のみを有する重合体である、請求項1、2、3、5、6、7、8または9記載の室温硬化性組成物。

【請求項13】式(1)で表される加水分解性ケイ素基を有する重合体の混合物であって、それらの一部または全部の重合体の末端基が式(1)のaが3で表される加水分解性ケイ素基を含む重合体である重合体(A)、硬化触媒(K)、分子量1000以下の高分子可塑剤(L)および/または25°Cでの粘度が8ボアズ以下の可塑剤(M)を含み、すべての可塑剤の合計が重合体(A)100部に対して5部以下であることを特徴とする室温硬化性組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は湿分存在下で硬化する室温硬化性組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】末端に加水分解性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン重合体は、硬化物がゴム弾性を有するという特徴を生かし被覆組成物・密封組成物などの用途に用いられている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】末端に加水分解性ケイ素基を有する各種の重合体を硬化させてシーラント、接着剤などに使用する方法はよく知られており、工業的に有用な方法である。このような重合体のうち、特に主鎖がポリオキシアルキレンである重合体は、室温で液状であり、かつ硬化物が比較的低温でも柔軟性を保持し、シーラント、接着剤などに利用する場合好ましい特性を備えている。

【0004】そのような湿分硬化性の重合体としては、特公昭61-18582、特開平3-72527や特開平3-47825などに記載されている末端に加水分解性ケイ素基を有する重合体で、伸びや柔軟性を保持するためにケイ素原子1つあたり2つの加水分解性基が結合してなる加水分解性ケイ素基を有する重合体や、特公昭58-10418および特公昭58-10430に記載されている、ケイ素原子1つあたり3つの加水分解性基が結合してなる加水分解性ケイ素基を有する重合体であ

って、分子量が6000以下の比較的低分子量の重合体が知られている。このような重合体を使用したシーリング材や接着剤などの配合物は、伸びや柔軟性が不充分であったり、あるいは硬化性が不充分であるなどの欠点があった。また、このような重合体を使用した配合において、低分子量の可塑剤を使用した場合には可塑剤が表面にしみ出す、いわゆるブリードアウトが生じ、硬化体の表面や塗料が施される場合はその塗料が空気中の塵埃を付着し、汚染されやすい問題があった。さらに、このようなブリードアウトはシーリング材や接着剤として使用した場合、被着体との接着性を低下させるという欠点もあった。

【0005】この問題を解決するために、ケイ素原子1つあたり2つの加水分解性基が結合してなる加水分解性ケイ素基を有する重合体を用いた室温硬化性組成物において、高分子可塑剤の使用や可塑剤を含まない配合の提案が特公昭60-8024、特開平1-279958、特開平5-65403などで提案されているが、そのような配合にすることで著しい硬化性や接着性が改良されるという結果は見いだされていない。

【0006】以上のように、加水分解性ケイ素基を有する重合体に対して、その柔軟性や作業性を大きく悪化させることなく硬化性や硬化体の耐汚染性を向上する組成が望まれていた。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、特定の高分子可塑剤を用いて、硬化性、特に接着性発現に至るまでの時間が短縮された室温硬化性組成物に関するものである。

【0008】下記式(1)で表される加水分解性ケイ素基を有する重合体であって、該重合体の一部または全部が式(1)のaが3である加水分解性ケイ素基を有する重合体である重合体(A)、硬化触媒(K)、分子量1000以上の高分子可塑剤(L)および/または25°Cでの粘度が8ボアズ以上の可塑剤(M)必須成分とする室温硬化性組成物。

【0009】-S i X. R¹,.., . . . (1)

(式(1)中、R¹は炭素数1~20の置換または非置換の1価の有機基、Xは水酸基または加水分解性基、aは1、2または3を示す。ただし、R¹が複数個存在するときは、それらのR¹は同じでも異なってもよく、Xが複数個存在するときは、それらのXは同じでも異なってよい。)

【0010】(重合体(A))本発明において、重合体(A)の主鎖としては、ポリオキシアルキレン、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリオレフィンなどが挙げられるが、本質的に主鎖がポリオキシアルキレンからなることが特に好ましい。以下、重合体(A)のうち主鎖がポリオキシアルキレンである重合体(以下、ポリオキシアルキレン重合体(B)という)について代表して説

明する。

【0011】(ポリオキシアルキレン重合体(B))式(1)で表される加水分解性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン重合体(B)は、たとえば特開平3-47825、特開平3-72527、特開平3-79627などに提案されている。ポリオキシアルキレン重合体(B)は以下に述べるよう、官能基を有するポリオキシアルキレン重合体を原料とし、その末端に有機基を介してまたは介さずして加水分解性ケイ素基を導入して製造されることが好ましい。

【0012】原料ポリオキシアルキレン重合体としては、触媒の存在下かつ開始剤の存在下、環状エーテルなどを反応させて製造される水酸基末端のものが好ましい。開始剤としては1つ以上の水酸基を有するヒドロキシ化合物などが使用できる。環状エーテルとしてはエチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、ヘキシレンオキシド、テトラヒドロフランなどが挙げられる。触媒としては、カリウム系化合物やセシウム系化合物などのアルカリ金属触媒、複合金属シアン化物錯体触媒、金属ポルフィリン触媒などが挙げられる。

【0013】本発明においては、原料ポリオキシアルキレン重合体として分子量8000~50000の高分子量のポリオキシアルキレン重合体を使用することが好ましい。したがってアルカリ触媒などを用いて製造した比較的低分子量のポリオキシアルキレン重合体に塩化メチレンなどの多ハロゲン化合物を反応させることにより多量化して得られるポリオキシアルキレン重合体や複合金属シアン化物錯体触媒を用いて製造したポリオキシアルキレン重合体を使用することが好ましい。

【0014】また、特に重量平均分子量(M_w)および数平均分子量(M_n)の比M_w/M_nが1.7以下のポリオキシアルキレン重合体を使用することが好ましく、M_w/M_nは1.6以下であることがさらに好ましく、M_w/M_nは1.5以下であることが特に好ましい。

【0015】本発明の加水分解性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン重合体(B)はこのようなポリオキシアルキレン重合体を原料としてさらに末端基を変性して加水分解性ケイ素基とすることによって得られる。原料ポリオキシアルキレン重合体のM_w/M_nが小さいほど、それを原料として得られるポリオキシアルキレン重合体(B)を硬化させた場合、弾性率が同じものでも硬化物の伸びが大きく高強度となり、かつ重合体の粘度が低くなり作業性に優れる。このようなポリオキシアルキレン重合体のなかでは特に複合金属シアン化物錯体を触媒として開始剤の存在下、アルキレンオキシドを重合させて得られるものが特に好ましく、そのようなアルキレンオキシド重合体の末端を変性して加水分解性ケイ素基としたものが最も好ましい。

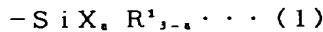
【0016】複合金属シアン化物錯体としては亜鉛ヘキサシアノコバルテートを主成分とする錯体が好ましく、

なかでもエーテルおよび／またはアルコール錯体が好ましい。その組成は本質的に特公昭46-27250に記載されているものが使用できる。この場合、エーテルとしてはエチレングリコールジメチルエーテル（グライム）、ジエチレングリコールジメチルエーテル（ジグライム）などが好ましく、錯体の製造時の取り扱いの点からグライムが特に好ましい。アルコールとしてはt-ブタノールが好ましい。

【0017】原料ポリオキシアルキレン重合体の官能基数は2以上が好ましい。硬化物特性として柔軟性を大きくしたい場合には原料ポリオキシアルキレン重合体の官能基数は2または3が特に好ましい。良好な接着性や硬化性を得る場合には原料ポリオキシアルキレン重合体の官能基数は3～8が特に好ましい。原料ポリオキシアルキレン重合体としては、具体的にはポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン、ポリオキシブチレン、ポリオキシヘキシレン、ポリオキシテトラメチレンおよび2種以上の環状エーテルの共重合物が挙げられる。

【0018】特に好ましい原料ポリオキシアルキレン重合体は2～6価のポリオキシプロピレンポリオールであり、特にポリオキシプロピレンジオールとポリオキシブロピレントリオールである。また、下記（イ）や（ニ）の方法に用いる場合、アリル末端ポリオキシプロピレンモノオールなどのオレフィン末端のポリオキシアルキレン重合体も使用できる。

【0019】該ポリオキシアルキレン重合体（B）は、分子鎖の末端または側鎖に下記式（1）で表される加水分解性ケイ素基を有する。



（式（1）中、R¹は炭素数1～20の置換または非置換の1価の有機基であり、Xは水酸基または加水分解性基であり、aは1、2または3である。ただし、R¹が複数個存在するときはそれらのR¹は同じでも異なってもよく、Xが複数個存在するときはそれらのXは同じでも異なってもよい。）

【0020】式（1）で表される加水分解性ケイ素基は、通常有機基を介して、原料ポリオキシアルキレン重合体に導入される。すなわち、ポリオキシアルキレン重合体（B）は式（2）で表される基を有することが好ましい。



（式（2）中、R²は2価の有機基、R¹、X、aは上記に同じ。）

【0021】式（1）、（2）中R¹は炭素数1～20の置換または非置換の1価の有機基であり、好ましくは炭素数8以下のアルキル基、フェニル基またはフルオロアルキル基であり、特に好ましくは、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、フェニル基などである。R¹が複数個存在するときはそれらのR¹は同じでも異なってもよい。

【0022】Xにおける加水分解性基としては、たとえばハロゲン原子、アルコキシ基、アシルオキシ基、アルケニルオキシ基、カルバモイル基、アミノ基、アミノオキシ基、ケトキシメート基などが挙げられる。

【0023】これらのうち炭素原子を有する加水分解性基の炭素数は6以下が好ましく、4以下が特に好ましい。好ましいXとしては炭素数4以下のアルコキシ基やアルケニルオキシ基、特にメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基またはプロペニルオキシ基が例示できる。またXが複数個存在するときはそれらのXは同じでも異なってもよい。

【0024】aは1、2または3である。重合体1分子中の加水分解性ケイ素基の数は1～8が好ましく、2～6が特に好ましい。

【0025】原料ポリオキシアルキレン重合体へ加水分解性ケイ素基を導入する方法は特に限定されないが、たとえば以下の（イ）～（ニ）の方法で導入できる。

【0026】（イ）水酸基を有するポリオキシアルキレン重合体の末端に、オレフィン基を導入した後、式（3）で表されるヒドロシリル化合物を反応させる方法。

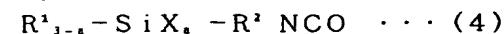


（式（3）中、R¹、X、aは前記に同じ。）

【0027】オレフィン基を導入する方法としては、不飽和基および官能基を有する化合物を、水酸基を有するポリオキシアルキレン重合体の末端水酸基に反応させて、エーテル結合、エステル結合、ウレタン結合またはカーボネート結合などにより結合させる方法が挙げられる。アルキレンオキシドを重合する際に、アリルグリシルエーテルなどのオレフィン基含有エポキシ化合物を添加して共重合させることにより原料ポリオキシアルキレン重合体の側鎖にオレフィン基を導入する方法も使用できる。

【0028】また、ヒドロシリル化合物を反応させる際には、白金系触媒、ロジウム系触媒、コバルト系触媒、パラジウム系触媒、ニッケル系触媒などの触媒を使用できる。塩化白金酸、白金金属、塩化白金、白金オレフィン錯体などの白金系触媒が好ましい。また、ヒドロシリル化合物を反応させる反応は、30～150℃、好ましくは60～120℃の温度で数時間行うことが好ましい。

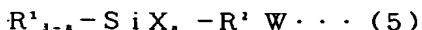
【0029】（ロ）水酸基を有するポリオキシアルキレン重合体の末端に式（4）で表される化合物を反応させる方法。



（式（4）中、R¹、X、aは前記に同じ。R²は炭素数1～17の2価炭化水素基。）

上記反応の際には、公知のウレタン化触媒を用いてよい。また上記反応は20～200℃、好ましくは50～150℃の温度で数時間行うことが好ましい。

【0030】(ハ)水酸基を有するポリオキシアルキレン重合体の末端にトリレンジイソシアネートなどのポリイソシアネート化合物を反応させてイソシアネート基末端とした後、該イソシアネート基に式(5)で表されるケイ素化合物のW基を反応させる方法。



(式(5)中、R¹、R²、X、aは前記に同じ。Wは水酸基、カルボキシル基、メルカブト基およびアミノ基(1級または2級)から選ばれる活性水素含有基。)

【0031】(ニ)水酸基を有するポリオキシアルキレン重合体の末端にオレフィン基を導入した後、そのオレフィン基と、Wがメルカブト基である式(5)で表されるケイ素化合物のメルカブト基を反応させる方法。

【0032】Wがメルカブト基である式(5)で表されるケイ素化合物としては、3-メルカブトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカブトプロピルメチルメトキシシラン、3-メルカブトプロピルジメチルメトキシシラン、3-メルカブトプロピルトリエトキシシラン、などが挙げられる。

【0033】上記反応の際には、ラジカル発生剤などの重合開始剤を用いてもよく、場合によっては重合開始剤を用いることなく放射線や熱によって反応させてもよい。重合開始剤としては、たとえばバーオキシド系、アゾ系、またはレドックス系の重合開始剤や金属化合物触媒などが挙げられる。重合開始剤としては具体的には、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス-2-メチルブチロニトリル、ベンゾイルバーオキシド、t-アルキルバーオキシエステル、アセチルバーオキシド、ジイソプロピルバーオキシカーボネートなどが挙げられる。また上記反応は20~200°C、好ましくは50~150°Cで数時間~数十時間行うことが好ましい。

【0034】(主鎖がポリオキシアルキレン重合体以外である場合)重合体(A)の主鎖が、ポリエステル、ポリカーボネートの場合、それぞれ水酸基末端のポリエステル、水酸基末端のポリカーボネートを原料として、ポリオキシアルキレン重合体(B)と同様の製法で製造できる。

【0035】主鎖がポリオレフィンの場合、ポリブタジエンポリオールや水添ポリブタジエンポリオールなどの水酸基末端のポリオレフィンを原料としてポリオキシアルキレン重合体(B)と同様の製法で製造できる。また、1, 4-ビス(1-クロロ-1-メチルエチル)ベンゼンを開始剤とし三塩化ホウ素を触媒としイソブチレンを重合させた後、脱塩化水素反応させて製造した、末端にイソプロペニル基を有するイソブチレン系重合体を原料として、ポリオキシアルキレン重合体(B)と同様の製法で製造できる。

【0036】(式(1)中のaが3である加水分解性ケイ素基)本発明における重合体(A)は一部または全部

が「式(1)中のaが3である加水分解性ケイ素基」(以下、「加水分解性ケイ素基(E)」という)を有する重合体であることを要する。

【0037】「加水分解性ケイ素基(E)」としては、式(1)中のXが炭素数4以下のアルコキシ基である基、すなわち、炭素数4以下のアルコキシ基を有するトリアルコキシシリル基が特に好ましい。トリアルコキシシリル基を有する重合体は非常に反応性が高く、特に初期の硬化速度が非常に速い。

10 【0038】通常、式(1)で表される加水分解性ケイ素基における加水分解反応においては、水との反応によりシラノール基を発生し(-S i X + H₂O → -S i OH + HXで表されるシラノール基発生反応)、さらに生じたシラノール基どうしが縮合、またはシラノール基と加水分解性ケイ素基を縮合してシロキサン結合を生じる反応(縮合反応)によって進むと考えられている。いったんシラノール基が発生した後は、縮合反応は順調に進むと考えられる。トリアルコキシシリル基は、アルキルジアルコキシシリル基またはジアルキルアルコキシリル基と比較して、シラノール基発生反応の初期における反応速度がきわめて速い。したがって、本発明の硬化性組成物は、短時間で充分な強度特性を発現し、特に接着性発現に至るまでの時間が短いという効果を有すると考えられる。

【0039】またトリアルコキシシリル基のうち、炭素数が小さいアルコキシ基を有するトリアルコキシシリル基の方が、炭素数の大きいアルコキシ基を有するトリアルコキシシリル基よりもシラノール基発生反応の初期における反応速度が速いため好ましく、トリメトキシシリル基、トリエトキシシリル基がより好ましく、トリメトキシシリル基がシラノール基発生反応の初期における反応速度がきわめて速いため最も好ましい。したがって、「加水分解性ケイ素基(E)」としてはトリメトキシシリル基であることが最も好ましい。また、重合体(A)中の、式(1)で表される加水分解性ケイ素基中における加水分解性ケイ素基(E)の割合は、用途、必要とする特性などに応じて変えうる。

【0040】重合体(A)が、該加水分解性ケイ素基として加水分解性ケイ素基(E)のみを有する重合体である場合、すなわち、重合体(A)における式(1)で表される加水分解性ケイ素基のほぼ100%(すなわち80~100%)が加水分解性ケイ素基(E)である場合には、硬化速度が大きいという効果があり、接着性発現に至る硬化性が特に優れた室温硬化性組成物が得られる。この場合、式(1)で表される加水分解性ケイ素基(E)の90~100%、特に95~100%が、加水分解性ケイ素基(E)であることが好ましい。

【0041】また、式(1)中のaが1または2である加水分解性ケイ素基と加水分解性ケイ素基(E)が混在している場合には、良好な伸び特性と速硬化性を両立し

うる室温硬化性組成物が得られる。

【0042】この場合、重合体(A)における、式(1)で表される全加水分解性ケイ素基中の加水分解性ケイ素基(E)の割合が5~80%であることが好ましい。この割合を任意に変えることにより要求に応じた特性を自由に制御できる。すなわち加水分解性ケイ素基(E)の割合が5~50%のときは、硬化性を向上させるとともにシーラントなどで必要とされる良好な伸び特性や柔軟性を提供できる。また加水分解性ケイ素基(E)の割合が50~80%のときは、弹性接着剤などに必要とされる伸び特性を充分に確保できかつ飛躍的に硬化性を改善できる。

【0043】また、式(1)で表される加水分解性ケイ素基中において加水分解性ケイ素基(E)以外の加水分解性ケイ素基は式(1)中のaが2の加水分解性ケイ素基であることが特に好ましい。炭素数4以下のアルコキシ基を有するジアルコキシアルキルシリル基であることが特に好ましい。ジメトキシメチルシリル基が最も好ましい。

【0044】式(1)中のaが1または2である加水分解性ケイ素基と加水分解性ケイ素基(E)が混在した、重合体(A)を得る方法には、たとえば、下記の方法(ホ)、(ヘ)があり、(ホ)、(ヘ)の方法を併用してもよい。

(ホ) 重合体(A)として、式(1)中のaが1または2である加水分解性ケイ素基および加水分解性ケイ素基(E)を併有する重合体を使用する。

(ヘ) 重合体(A)として、式(1)中のaが1または2である加水分解性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン重合体(B)および加水分解性ケイ素基(E)を有する重合体(A)の両方を使用する。

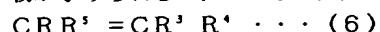
【0045】本発明における重合体(A)の分子量は、その使用される用途に応じて適当な値を選択できるが、重合体(A)の分子量は8000~50000であることが好ましい。

【0046】柔軟性が重視されるシーラントなどの用途には、分子量8000~50000の重合体が好ましい。分子量は、8000~25000であることが特に好ましく、12000~20000であることが最も好ましい。また強度が要求される接着剤などの用途には、分子量8000~30000の重合体が好ましい。8000より低い場合は硬化物が脆いものとなり30000を超える場合は高粘度のため作業性が著しく悪くなる。分子量は8000~20000であることがより好ましく、12000~20000であることが特に好ましい。

【0047】(重合性不飽和基含有単量体(C)を重合して得られる重合体(D))重合体(A)を必須成分とする、室温硬化性組成物は硬化性に優れる。本発明においては、重合体(A)のうち、ポリオキシアルキレン重

合体(B)を使用する場合は、ポリオキシアルキレン重合体(B)が、さらに重合性不飽和基含有単量体(C)を重合して得られる重合体(D)を含有することが好ましい。重合体(D)を含有することにより、硬化反応の初期段階における接着性付与の効果、すなわち、接着強度を発現するまでの時間がきわめて短くなる効果が得られる。

【0048】重合性不飽和基含有単量体(C)の代表的なものとしては、たとえば下記式(6)で示される化合物が挙げられるが、これらに限定されない。



(式中、R、R³、R⁴、R⁵はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子または1価の有機基である。)

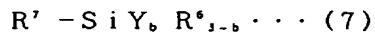
【0049】R、R⁵における有機基としては炭素数1~10の1価の置換または非置換の炭化水素基であることが好ましい。R、R⁵はそれぞれ水素原子であることがより好ましい。R³、R⁴における有機基は炭素数1~10の1価の置換または非置換の炭化水素基、アルコキシ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、シアン基、シアノ基含有基、アルケニル基、アシルオキシ基、カルバモイル基、ビリジル基、グリシジルオキシ基またはグリシジルオキシカルボニル基であることが好ましい。R⁵は水素原子、ハロゲン原子または炭素数1~10の1価の置換または非置換の炭化水素基であることが特に好ましい。

【0050】重合性不飽和基含有単量体(C)の具体例としては、スチレン、 α -メチルスチレン、クロロスチレンなどのスチレン系単量体；アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ベンジル、メタクリル酸ベンジルなどのアクリル酸、メタクリル酸またはそのエステル、アクリルアミド、メタクリルアミドなどのアクリル系単量体；アクリロニトリル、2,4-ジシアノブテン-1などのシアノ基含有単量体；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルなどのビニルエステル系単量体；ブタジエン、イソブレン、クロロブレンなどのジエン系単量体；ビニルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、メタリルグリシジルエーテル、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレートなどのグリシジル基含有単量体；およびこれら以外のオレフィン、不飽和エステル類、ハロゲン化オレフィン、ビニルエーテルなどが挙げられる。

【0051】重合性不飽和基含有単量体(C)は1種のみを使用してもよく2種以上を併用してもよい。シアノ基含有単量体、グリシジル基含有単量体またはスチレン系単量体を用いた場合、特にアクリロニトリル、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレートまたはスチレンを用いた場合には、さらに優れた接着性や機械物

性を発現しうるので好ましい。また、特に硬化後にゴム弾性を要する場合には、アクリル酸エステルを用いるのが好ましい。

【0052】重合性不飽和基含有単量体(C)として式(1)で表される加水分解性ケイ素基を有する重合性単量体を使用できる。このような加水分解性ケイ素基を有する重合性単量体としては特に下記式(7)で表される化合物が好ましい。



(式(7)中、R'は重合性不飽和基を有する1価の有機基であり、R^bは炭素数1～20の置換または非置換の1価の有機基であり、Yは水酸基または加水分解性基であり、bは1、2または3である。ただし、R'が複数個存在するときはそれらのR'は同じでも異なってもよく、Yが複数個存在するときはそれらのYは同じでも異なってもよい。)

【0053】加水分解性ケイ素基を有する重合性単量体としては、加水分解性ケイ素基を有するビニル単量体、加水分解性ケイ素基を有するアクリル単量体などが挙げられる。具体的には下記のものが挙げられ、3-アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシランが特に好ましい。

【0054】ビニルメチルジメトキシシラン、ビニルメチルジエトキシシラン、ビニルメチルジクロロシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリクロロシラン、トリス(2-メトキシエトキシ)ビニルシランなどのビニルシラン類、3-アクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-メタクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-アクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン、3-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロイルオキシプロピルトリエトキシシランなどのアクリロイルオキシシラン類、メタクリロイルオキシシラン類など。

【0055】これらの他にも、たとえばケイ素原子を2～30個有するポリシロキサン化合物であって炭素-炭素2重結合および加水分解性基と結合したケイ素原子を併有する化合物も加水分解性ケイ素基を有する重合性単量体として使用できる。

【0056】上記の加水分解性ケイ素基を有する重合性単量体は1種のみを使用してもよく、2種以上を併用してもよい。加水分解性ケイ素基を有する重合性単量体を用いる場合、この単量体は重合性不飽和基含有単量体(C)100重量部中、0.01～20重量部用いるのが好ましい。

【0057】重合性不飽和基含有単量体(C)の一部または全部は、重合性不飽和基を有し、かつ、グリシル基および/または式(1)で表される加水分解性ケイ素

基を有する単量体であることが好ましい。

【0058】(重合体組成物)ポリオキシアルキレン重合体(B)が、さらに重合体(D)を含有する場合、ポリオキシアルキレン重合体(B)と重合体(D)とからなる重合体組成物は、以下に示す(ト)～(ル)の方法で製造できる。

【0059】(ト)ポリオキシアルキレン重合体(B)とあらかじめ重合性不飽和基含有単量体(C)を重合して得られる重合体(D)を混合する方法。

10 (チ)ポリオキシアルキレン重合体(B)中において重合性不飽和基含有単量体(C)の重合を行う方法。
(リ)不飽和基を含有するポリオキシアルキレン重合体(F)中において重合性不飽和基含有単量体(C)の重合を行った後、重合体(F)中の残存する不飽和基を式(1)で表される加水分解性ケイ素基に変換する方法。変換方法は不飽和基に式(3)で表されるヒドロシリル化合物を反応させる方法が好ましい。

(ヌ)ポリオキシアルキレン重合体(B)の前駆体中ににおいて重合性不飽和基含有単量体(C)の重合を行った後、前駆体をポリオキシアルキレン重合体(B)に変換する方法。

(ル)溶剤または希釈剤の存在下で重合性不飽和基含有単量体(C)の重合を行った後、ポリオキシアルキレン重合体(B)と混合し、必要に応じて次いで溶剤または希釈剤を留去する方法。

【0060】溶剤は、重合性不飽和基含有単量体(C)の種類に応じて適宜選択しうる。希釈剤としては不飽和基含有ポリオキシアルキレン重合体(F)が好ましい。重合の際、溶剤または希釈剤中に不飽和基を含有するポリオキシアルキレン重合体(F)を存在させることもできる。

【0061】重合性不飽和基含有単量体(C)重合の際には、ラジカル発生剤などの重合開始剤を用いてもよく、場合によっては重合開始剤を用いることなく放射線や熱によって重合させてもよい。重合開始剤、重合温度、重合時間などについては、前記(ニ)で述べたのと同様である。

【0062】本発明において重合体(D)を用いる場合は、重量比でポリオキシアルキレン重合体(B)／重合体(D)が100/1～1/300となる範囲で使用されることが好ましい。100/1～1/100、さらに100/1～1/10の範囲で使用されるのが、作業性などの点で特に好ましい。

【0063】重合体(D)は、ポリオキシアルキレン重合体(B)中に、微粒子状に均一に分散していてもまた均一に溶解していてもよい。組成物の粘度や作業性を考慮した場合には微粒子状に均一に分散していることが好ましい。

【0064】本発明では重合体(A)を硬化させるために硬化触媒(K)が必須である。硬化触媒(K)を使用

しない場合、加水分解性ケイ素基の架橋反応の反応速度が充分でない。

【0065】硬化触媒の使用量としては、重合体(A)100重量部に対し、0.001~10重量部の範囲で使用するのが好ましく、0.01~5重量部使用するのが特に好ましい。硬化触媒(K)としては下記の化合物が挙げられる。アルキルチタン酸塩、有機ケイ素チタン酸塩、およびジブチルスズジラウレートなどのような各種金属のカルボン酸の塩、アセチルアセトナート錯体、アセト酢酸エステレート錯体、各種の酸および塩基物質。

【0066】具体的には、スズビス(2-エチルヘキサノエート)、鉛ビス(2-エチルヘキサノエート)、ジアルキルスズジカルボン酸塩、ジブチルスズオキシドとフタル酸ジ(2-エチルヘキシル)の反応物、および、ジブチルスズビスアセチルアセトナートなどの金属塩、有機アミン、ジブチルアミン-2-エチルヘキサノエートなどのアミン塩、などが挙げられる。これらの触媒は単独でまたは併用して使用できる。

【0067】本発明における高分子可塑剤(L)としては、分子量1000以上であって、かつ式(1)で表される加水分解性ケイ素基を有しない有機重合体であることが好ましい。有機重合体はポリオキシアルキレン、ポリエステル、ポリ- α -メチルスチレン、ポリスチレン、ポリブタジエン、アルキド樹脂、ポリクロロブレン、ポリソブレン、ポリブテン、水添ポリブテン、エポキシ化ポリブタジエンおよびブタジエン-アクリロニトリル共重合体から選ばれる1種以上が好ましい。分子量は1000~30000が好ましい。

【0068】高分子可塑剤(L)は重合体(A)との相溶性が良いものが好ましい。特に、重合体(A)が本質的にポリオキシアルキレン重合体である場合は高分子可塑剤(L)が環状エーテルを重合させて得られる分子量1000~30000のポリオキシアルキレンであって、かつ加水分解性ケイ素基を有しない重合体が好ましい。

【0069】このようなポリオキシアルキレンは、重合体(A)と同様な方法で製造されることが好ましい。低分子量の不純物含有量が少ないほうが発明の効果が大きく、複合金属シアン化物錯体などの触媒を用いて製造されたポリオキシアルキレンがより好ましい。また、水酸基含有ポリオキシアルキレンでもよく、その水酸基を他の有機基に変換して得られる重合体でもよい。水酸基含有ポリオキシアルキレンの場合、末端水酸基の80%以上を他の活性水素を含まない有機基に変換してなる重合体が特に好ましい。一般的には高分子可塑剤(L)の1gあたりの活性水素含有量は0.3ミリモル以下が好ましい。活性水素の含有量が多くなると、加水分解性ケイ素基を有する有機重合体と混合した配合物の硬化性が経時に変化したり、またいわゆる一液配合といわれる

硬化触媒と硬化性重合体が共存した形態の配合では、経時的に粘度が上昇してしまうなどの不具合が生じる場合がある。

【0070】水酸基含有ポリオキシアルキレンに関しては、具体的には末端水酸基をエーテル結合、エステル結合、ウレタン結合などの結合を介して、アルキル基、アルケニル基などの炭化水素基で封止した重合体に変換したもののが特に好ましい。最も好ましくはエーテル結合を介してアリル基で封止した重合体である。

10 【0071】25°Cでの粘度が8ボアズ以上の可塑剤(M)としては、分子量1000以上の高分子可塑剤(L)であって、かつ、25°Cでの粘度が8ボアズ以上の化合物を使用できる。それ以外の化合物としては芳香環を有する化合物が好ましく使用できる。具体的にはビス(α-メチルベンジル)キシレンや1-キシリル-1-(3-α-メチルベンジルフェニル)エタンなどのトリアリールジエタン、1-フェニル-1-キシリルエタン、それらの異性体混合物が挙げられる。

20 【0072】高分子可塑剤(L)および/または25°Cでの粘度が8ボアズ以上の可塑剤(M)の使用量は合計量で、重合体(A)または重合体(A)と重合体(B)100重量部に対して1~200重量部が好ましい。

【0073】本発明において、組成物の相溶性を制御するなどの目的のために、少量であれば高分子可塑剤(L)以外の可塑剤も併用できる。そのような可塑剤としては、公知の可塑剤が使用できる。可塑剤の使用量は使用する高分子可塑剤(L)と25°Cでの粘度が8ボアズ以上の可塑剤(M)の合計に対して同重量以下が好ましく、特に50重量%以下が好ましい。使用しないことがもっとも好ましい。併用する可塑剤の具体例としては以下のものが挙げられる。

30 【0074】フタル酸ジ(2-エチルヘキシル)(以下、DOP)、フタル酸ジブチル、フタル酸ブチルベンジルなどのフタル酸エステル類；アジピン酸ジオクチル、コハク酸ジソデシル、セバシン酸ジブチル、オレイン酸ブチルなどの脂肪族カルボン酸エステル；ベンタエリスリトールエステルなどのアルコールエステル類；リン酸トリオクチル、リン酸トリクレジルなどのリン酸エステル類；エポキシ化大豆油、4.5-エポキシヘキサヒドロフタル酸ジオクチル、エポキシステアリン酸ベニジルなどのエポキシ可塑剤、塩素化パラフィン。

40 【0075】(室温硬化性組成物)本発明の室温硬化性組成物は、下記の添加剤を含むことも可能である。以下、添加剤について説明する。

【0076】(充填剤)充填剤としては公知の充填剤が使用できる。充填剤の使用量は重合体(A)または重合体(A)と重合体(B)の合計100重量部に対して0.001~1000重量部、特に50~250重量部が好ましい。充填剤の具体例としては以下のものが挙げられる。これらの充填剤は単独で用いてもよく、2種以

上併用してもよい。

【0077】表面を脂肪酸または樹脂酸系有機物で表面処理した炭酸カルシウム、該炭酸カルシウムをさらに微粉末化した平均粒径1μm以下の膠質炭酸カルシウム、沈降法により製造した平均粒径1～3μmの輕質炭酸カルシウム、平均粒径1～20μmの重質炭酸カルシウムなどの炭酸カルシウム類、フュームドシリカ、沈降性シリカ、無水ケイ酸、含水ケイ酸およびカーボンブラック、炭酸マグネシウム、ケイソウ土、焼成クレー、クレー、タルク、酸化チタン、ペントナイト、有機ペントナイト、酸化第二鉄、酸化亜鉛、活性亜鉛華、シラスバルーン、ガラスバルーン、木粉、バルブ、木綿チップ、マイカ、くるみ穀粉、もみ穀粉、グラファイト、アルミニウム微粉末、フリント粉末などの粉体充填剤。石綿、ガラス繊維、ガラスフィラメント、炭素繊維、ケブラー繊維、ポリエチレンファイバーなどの繊維充填剤。

【0078】(接着性付与剤)さらに接着性を改良する目的で接着性付与剤が用いられる。これらの接着性付与剤としては(メタ)アクリロイルオキシ基含有シラン類、アミノ基含有シラン類、メルカブト基含有シラン類、エポキシ基含有シラン類、カルボキシル基含有シラン類などのシランカッピング剤が挙げられる。

【0079】(メタ)アクリロイルオキシ基含有シラン類としては、3-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシランなどが挙げられる。

【0080】アミノ基含有シラン類としては、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリエトキシシラン、N-(N-ビニルベンジル-2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アニリノプロピルトリメトキシシランなどが挙げられる。

【0081】メルカブト基含有シラン類としては、3-メルカブトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカブトプロピルトリエトキシシラン、3-メルカブトプロピルメチルジメトキシシラン、3-メルカブトプロピルメチルジエトキシシランなどが挙げられる。

【0082】エポキシ基含有シラン類としては、3-グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシジルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-グリシジルオキシプロピルトリエトキシシランなどが挙げられる。

【0083】カルボキシル基含有シラン類としては、2-カルボキシエチルトリエトキシシラン、2-カルボキ

シエチルフェニルビス(2-メトキシエトキシ)シラン、N-(N-カルボキシルメチル-2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシランなどが挙げられる。

【0084】また2種以上のシランカッピング剤を反応させて得られる反応物を用いてもよい。反応物の例としてはアミノ基含有シラン類とエポキシ基含有シラン類との反応物、アミノ基含有シラン類と(メタ)アクリロイルオキシ基含有シラン類との反応物、エポキシ基含有シラン類とメルカブト基含有シラン類の反応物、メルカブト基含有シラン類どうしの反応物などが挙げられる。これらの反応物は該シランカッピング剤を混合し室温～150°Cの温度範囲で1～8時間攪拌することによって容易に得られる。

【0085】上記の化合物は単独で使用してもよく、2種類以上併用してもよい。シランカッピング剤の使用量は重合体(A)、または重合体(A)と重合体(B)の合計100重量部に対して0～30重量部が好ましい。

【0086】接着性付与剤として、エポキシ樹脂を添加してもよい。また必要に応じてさらにエポキシ樹脂硬化剤を併用してもよい。本発明の組成物に添加しうるエポキシ樹脂としては、一般的のエポキシ樹脂が挙げられる。具体的には以下のものが例示できる。使用量は重合体(A)、または重合体(A)と重合体(B)の合計100重量部に対して0～100重量部が好ましい。

【0087】ビスフェノールA-ジグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、ビスフェノールF-ジグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、テトラブロモビスフェノールA-グリシジルエーテル型エポキシ樹脂などの難燃型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールA-ブロビレンオキシド付加物のグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、4-グリシジルオキシ安息香酸グリシジル、フタル酸ジグリシジル、テトラヒドロフタル酸ジグリシジル、ヘキサヒドロフタル酸ジグリシジルなどのジグリシジルエステル系エポキシ樹脂、N-アミノフェノール系エポキシ樹脂、ジアミノジフェニルメタン系エポキシ樹脂、ウレタン変性エポキシ樹脂、各種脂環式エポキシ樹脂、N,N-ジグリシジルアニリン、N,N-ジグリシジル-0-トルイジン、トリグリシジルイソシアヌレート、ポリアルキレングリコールジグリシジルエーテル、グリセリンなどの多価アルコールのグリシジルエーテル、ヒダントイン型エポキシ樹脂、石油樹脂などの不飽和重合体のエポキシ化物などの一般に使用されているエポキシ樹脂やエポキシ基を含有するビニル系重合体など。

【0088】また本発明の組成物に上記エポキシ樹脂の硬化剤(または硬化触媒)を併用してもよい。このような硬化剤としては一般に用いられるエポキシ樹脂用硬化剤が挙げられる。具体的には以下のものが例示できる。

50

使用量はエポキシ樹脂に対して0.1～300重量部が好ましい。

【0089】トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペニタミン、ジエチルアミノプロビルアミン、N-アミノエチルビペラジン、m-キシリレンジアミン、m-フェニレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン、イソホロンジアミン、2,4,6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノールなどのアミン類またはそれらの塩類、またはケチミン化合物などのブロックドアミン類、ポリアミド樹脂、イミダゾール類、ジシアンジアミド類、三フッ化ホウ素錯化合物類、無水フタル酸、ヘキサヒドロフタル酸無水物、テトラヒドロフタル酸無水物、ドセニルコハク酸無水物、ビロメリット酸無水物などのカルボン酸無水物、フェノキシ樹脂、カルボン酸類、アルコール類、エポキシ基と反応しうる基を平均して分子内に少なくとも1個有するポリアルキレンオキシド系重合体(末端アミノ化ポリオキシプロピレンジリコール、末端カルボキシル化ポリオキシプロピレンジリコールなど)、末端が水酸基、カルボキシル基、アミノ基などで修飾されたポリブタジエン、水添ポリブタジエン、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、アクリル系重合体などの液状末端官能基含有重合体など。

【0090】(溶剤)また本発明の組成物を硬化性組成物として用いる場合、粘度の調整、組成物の保存安定性向上を目的として、溶剤を添加することもできる。溶剤の使用量は重合体(A)、または重合体(A)と重合体(B)の合計100重量部に対して0.001～500重量部が好ましい。

【0091】溶剤としては脂肪族炭化水素類、芳香族炭化水素類、ハロゲン化炭化水素類、アルコール類、ケトン類、エステル類、エーテル類、エステルアルコール類、ケトンアルコール類、エーテルアルコール類、ケトンエーテル類、ケトンエステル類、エステルエーテル類を使用できる。アルコール類は、本発明の組成物を長期に保存する場合、保存安定性が向上するので好ましい。アルコール類としては、炭素数1～10のアルキルアルコールが好ましく、メタノール、エタノール、イソブロパノール、イソベンチルアルコール、ヘキシルアルコールなどが特に好ましい。

【0092】(脱水剤)また本発明の硬化性組成物の貯蔵安定性をさらに改良するために、硬化性や柔軟性に悪影響を及ぼさない範囲で少量の脱水剤を添加できる。脱水剤の使用量は重合体(A)、または重合体(A)と重合体(B)の合計100重量部に対して0.001～30重量部が好ましい。

【0093】具体的には、オルトキ酸メチル、オルトキ酸エチルなどのオルトキ酸アルキル、オルト酢酸メチル、オルト酢酸エチルなどのオルト酢酸アルキル、メチルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、テ

トラメトキシシラン、テトラエトキシシランなどの加水分解性有機シリコン化合物、加水分解性有機チタン化合物などを使用しうる。ビニルトリメトキシシラン、テトラエトキシシランがコスト、効果の点から特に好ましい。

【0094】(チキソ性付与剤)また垂れ性の改善のためチキソ性付与剤を使用してもよい。このようなチキソ性付与剤としては水添ひまし油、脂肪酸アミドなどが用いられる。

10 【0095】(老化防止剤)また、老化防止剤としては、一般に用いられている酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤が適宜用いられる。ヒンダードアミン系、ベンゾトリアゾール系、ベンゾフェノン系、ベンゾエート系、シアノアクリレート系、アクリレート系、ヒンダードフェノール系、リン系、硫黄系の各化合物を適宜使用できる。

【0096】(その他)また塗料の密着性や表面タックを長期にわたり改善する目的で、空気酸化硬化性化合物や光硬化性化合物を添加できる。空気酸化硬化性化合物の使用量は重合体(A)、または重合体(A)と重合体(B)の合計100重量部に対して0.001～50重量部、光硬化性化合物の使用量は重合体(A)または重合体(A)と重合体(B)の合計100重量部に対して0.001～50重量部が好ましい。

【0097】このような空気酸化硬化性化合物としては桐油、アマニ油などに代表される乾性油や、該化合物を変性して得られる各種アルキッド樹脂、乾性油により変性されたアクリル系重合体、シリコーン樹脂、ポリブタジエン、炭素数5～8のジエンの重合体や共重合体などのジエン系重合体、さらには該重合体や共重合体の各種変性物(マレイン化変性、ボイル油変性など)などが挙げられる。光硬化性化合物としては、多官能アクリレート類が通常用いられる。その他、顔料には酸化鉄、酸化クロム、酸化チタンなどの無機顔料およびフタロシアニンブルー、フタロシアニングリーンなどの有機顔料が挙げられる。

【0098】本発明の室温硬化性組成物は、シーラント、防水材、接着剤、コーティング剤などに使用でき、特に硬化物自体の充分な凝集力と被着体への動的追従性が要求される用途に好適である。

【0099】
【実施例】製造例6～29で製造した重合体(P1～P23)を用いて、硬化物を作製した実施例および比較例を以下に示す。なお、部とは重量部を示す。製造例1～13において、水酸基価換算分子量とは、原料である水酸基を有するポリオキシアルキレン重合体の水酸基価から換算した分子量を示す。M_w／M_nはゲルバーミエーションクロマトグラフにより溶媒としてテトラヒドロフランを用いて測定した値である。検量線はポリオキシアルキレンポリオールを用いて作成した。製造例20～2

9においては、分子量はゲルバーミエーションクロマトグラフにより溶媒としてテトラヒドロフランを用いて測定した。検量線はポリスチレンを用いて作成した。

【0100】(製造例1)「可塑剤製造例」

グリセリンを開始剤として、亜鉛ヘキサシアノコバルテートグライム錯体触媒の存在下プロピレンオキシドを反応させて、水酸基価換算分子量10000、かつ $M_w/M_n = 1.3$ のポリオキシプロピレントリオールを得た。これにナトリウムメトキシドの溶液を添加し、加熱減圧下メタノールを留去してポリオキシプロピレントリオールの末端水酸基をナトリウムアルコキシドに変換した。次に塩化アリルを反応させた。未反応の塩化アリルを除去し、精製して、アリル基末端ポリオキシプロピレン(可塑剤L1)を得た。残存する水酸基を水酸基価の測定法で分析したところ0.01ミリモル/gであった。

【0101】(製造例2)「可塑剤製造例」

ジプロピレングリコールを開始剤として、亜鉛ヘキサシアノコバルテートグライム錯体触媒の存在下プロピレンオキシドを反応させて、水酸基価換算分子量10000、かつ $M_w/M_n = 1.3$ のポリオキシプロピレンジオールを得た。これを精製した(可塑剤L2)。水酸基量を水酸基価の測定法で分析したところ0.2ミリモル/gであった。

【0102】(製造例3)「可塑剤製造例」

ブタノールを開始剤として、亜鉛ヘキサシアノコバルテートグライム錯体触媒の存在下プロピレンオキシドを反応させて、水酸基価換算分子量5000、かつ $M_w/M_n = 1.3$ のポリオキシプロピレンモノオールを得た。これを精製した(可塑剤L3)。残存する水酸基を水酸基価の測定法で分析したところ0.2ミリモル/gであった。

【0103】(製造例4)「可塑剤製造例」

可塑剤L3の水酸基に対して0.95当量のイソシアネート基となる量のヘキサメチレンジイソシアネートを100°Cで反応させて、残存イソシアネート基がなくなるまで反応させて(可塑剤L4)を得た。得られた混合物の残存水酸基を水酸基価の測定法で分析したところ0.01ミリモル/g以下であった。

【0104】(製造例5)「可塑剤製造例」

グリセリンを開始剤として亜鉛ヘキサシアノコバルテートグライム錯体触媒の存在下プロピレンオキシドを反応させた。水酸基価換算分子量17000、かつ $M_w/M_n = 1.3$ のポリオキシプロピレントリオールにナトリウムメトキシドのメタノール溶液を添加し、加熱減圧下メタノールを留去してポリオキシプロピレントリオールの末端水酸基をナトリウムアルコキシドに変換した。次に塩化アリルを反応させた。未反応の塩化アリルを除去し、精製して、アリル基末端ポリオキシプロピレンオキシド(可塑剤L5)を得た。残存する水酸基を水酸基価の測

定法で分析したところ0.01ミリモル/gであった。

【0105】(製造例6)「ポリマーの製造例」

グリセリンを開始剤とし亜鉛ヘキサシアノコバルテートグライム錯体触媒の存在下プロピレンオキシドを反応させた。水酸基価換算分子量17000、かつ $M_w/M_n = 1.3$ のポリオキシプロピレントリオールにナトリウムメトキシドのメタノール溶液を添加し、加熱減圧下メタノールを留去してポリオキシプロピレントリオールの末端水酸基をナトリウムアルコキシドに変換した。次に塩化アリルを反応させた。未反応の塩化アリルを除去し、精製して、アリル基末端ポリオキシプロピレントリオールの末端水酸基をナトリウムアルコキシドに変換した。次に塩化アリルを反応させた。未反応の塩化アリルを除去し、精製して、アリル基末端ポリオキシプロピレントリオールを得た(これを重合体U1とする)。残存する水酸基を水酸基価の測定法で分析したところ0.01ミリモル/gであった。重合体U1に対しヒドロシリル化合物であるトリメトキシシランを白金触媒の存在下反応させ、末端に平均2.1個のトリメトキシシリル基を有する重合体P1を得た。

【0106】(製造例7)「ポリマーの製造例」

プロピレングリコールを開始剤とし亜鉛ヘキサシアノコバルテートグライム錯体触媒の存在下プロピレンオキシドを反応させて得られた水酸基価換算分子量17000、かつ $M_w/M_n = 1.3$ のポリオキシプロピレントリオールを用い、製造例6と同様の方法で末端にアリル基を有するポリプロピレンオキシドを得た(残存する水酸基は、0.01ミリモル/g)。この反応物に対しヒドロシリル化合物であるトリメトキシシランを白金触媒の存在下反応させ、末端に平均1.4個のトリメトキシシリル基を有する重合体P2を得た。

【0107】(製造例8)「ポリマーの製造例」

ソルビトールを開始剤とし亜鉛ヘキサシアノコバルテートグライム錯体触媒の存在下プロピレンオキシドを反応させて得られた水酸基価換算分子量15000、かつ $M_w/M_n = 1.3$ のポリオキシプロピレンヘキサオールを用い、製造例6と同様の方法で末端にアリル基を有するポリプロピレンオキシドを得た(残存する水酸基は、0.01ミリモル/g)。この反応物に対しヒドロシリル化合物であるトリメトキシシランを白金触媒の存在下反応させ、末端に平均4.2個のトリメトキシシリル基を有する重合体P3を得た。

【0108】(製造例9)「ポリマーの製造例」

製造例6で得られた重合体U1に対し、ヒドロシリル化合物であるメチルジメトキシシランとトリメトキシシランとをモル比にして30対70の割合に混合した混合物を白金触媒の存在下反応させ、末端に平均0.6個のメチルジメトキシシリル基と平均1.4個のトリメトキシシリル基を併有する重合体P4を得た。

【0109】(製造例10)「ポリマーの製造例」

製造例6で製造した重合体U1に対し、シリル化合物である3-メルカプトプロピルトリメトキシシランを、重合開始剤である2,2'-アゾビス-2-メチルブチロ

ニトリルを用いて反応させ、末端に平均2.1個のトリメトキシリル基を有する重合体P5を得た。

【0110】(製造例11)「ポリマーの製造例」
グリセリンを開始剤として亜鉛ヘキサシアノコバルテート触媒を用いてプロピレンオキシドの重合を行い、水酸基価換算分子量17000、かつ $M_w/M_n = 1.3$ のポリオキシプロピレントリオールを得た後、精製した。これにイソシアネートプロピルトリメトキシランを加え、ウレタン化反応を行い末端をトリメトキシリル基に変換して、末端に平均2.1個のトリメトキシリル基を有する分子量18000の重合体P6を得た。

【0111】(製造例12)「ポリマーの製造例」
製造例6で製造した重合体U1に対し、ヒドロシリル化合物であるメチルジメトキシランを白金触媒の存在下反応させ、末端に平均2.1個のメチルジメトキシリル基を有する重合体P7を得た。

【0112】(製造例13)「ポリマーの製造例」
製造例12においてヒドロシリル化合物としてメチルジメトキシランの代わりにメチルジエトキシランを使用する以外は製造例12と同様に行い、末端に平均2.1個のメチルジエトキシリル基を有する重合体P8を得た。

【0113】(製造例14)「ポリマーの製造例」
プロピレングリコールを開始剤とし亜鉛ヘキサシアノコバルテート-グライム錯体触媒の存在下プロピレンオキシドを反応させて得られた水酸基価換算分子量7000、かつ $M_w/M_n = 1.2$ のポリオキシプロピレンジオールを用い、製造例6と同様の方法で末端にアリル基を有するポリプロピレンオキシドを得た(残存する水酸基は、0.01ミリモル/g)。この反応物に対しヒドロシリル化合物であるメチルジメトキシランを白金触媒の存在下反応させ、末端に平均1.4個のメチルジメトキシリル基を有する重合体P9を得た。

【0114】(製造例15)「ポリマーの製造例」
プロピレングリコールを開始剤とし亜鉛ヘキサシアノコバルテート-グライム錯体触媒の存在下プロピレンオキシドを反応させて得られた水酸基価換算分子量7000、かつ $M_w/M_n = 1.2$ のポリオキシプロピレンジオールを用い、製造例6と同様の方法で末端にアリル基を有するポリプロピレンオキシドを得た(残存する水酸基は、0.01ミリモル/g)。この反応物に対しヒドロシリル化合物であるトリメトキシランを白金触媒の存在下反応させ、末端に平均1.4個のトリメトキシリル基を有する重合体P10を得た。

【0115】(製造例16)「ポリマーの製造例」
水酸化カリウム触媒を用いて得られた水酸基価換算分子量3000のポリオキシプロピレンジオールにナトリウムメトキシドのメタノール溶液を添加し、加熱減圧下メタノールを留去して末端水酸基をナトリウムアルコキシドに変換した。次にクロロプロモメタンと反応させて高

分子量化を行った後、続いて塩化アリルを反応させた。未反応の塩化アリルを除去し、精製して、末端にアリルオキシ基を有するポリプロピレンオキシド($M_w/M_n = 1.9$)を得た(残存する水酸基は、0.01ミリモル/g)。これにヒドロシリル化合物であるトリメトキシランを白金触媒の存在下に反応させて末端に平均1.4個のトリメトキシリル基を有する分子量7000の重合体P11を得た。

【0116】(製造例17)「ポリマーの製造例」
水酸化カリウム触媒を用いて得られた水酸基価換算分子量6000の、($M_w/M_n = 1.9$)のポリオキシプロピレンジオールを用い、製造例6と同様の方法で末端にアリルオキシ基を有するポリプロピレンオキシドを得た(残存する水酸基は、0.01ミリモル/g)。これにヒドロシリル化合物であるトリメトキシランを白金触媒の存在下に反応させて、末端に平均1.4個のトリメトキシリル基を有する重合体P12を得た。

【0117】(製造例18)「ポリマーの製造例」
製造例6で製造した重合体U1に対し、ヒドロシリル化合物であるトリエトキシランを白金触媒の存在下反応させ、末端に平均2.1個のトリエトキシリル基を有する重合体P13を得た。

【0118】(実施例1~16および比較例1~5)
重合体P6~P13のうち、表1~3に示す重合体100部に対し、膠質炭酸カルシウム100部、重質炭酸カルシウム50部、表に示す可塑剤を50部、チキソ性付与剤3部、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシラン2部、ベンゾトリアゾール系光安定剤1部、3級ヒンダードアミン系光安定剤1部、ヒンダードフェノール系酸化防止剤1部、脱水剤としてビニルトリメトキシラン1部、および硬化触媒としてジブチルスズビニアセチルアセトナート2部を添加して、均一に混合し湿分を遮ることができるシーリング材用カートリッジに充填して、一液性硬化性組成物を得た。得られた一液性硬化性組成物について、以下の試験を行った。

【0119】なお実施例14は $P1/P7 = 7/3$ (重量比)で混合したもの100部を重合体として用いた。

【0120】(試験)
40 硬化速度(針入度)：直径4cmの円筒形のカップ中に4cmの厚みになるように硬化性組成物を流し込み、20°Cで65%湿度の雰囲気下に6時間放置した。その後にJIS K2530に準拠した針入度計を用い、アスファルト用1.25gの針を使用して表面から深さ方向への硬化の様子をみた。すなわち鉛直方向上方から下方への5秒間の針の進入度(針入度、単位:cm)を測定した。針入度が大きい方が表面からの硬化が進んでいないことを表している。

【0121】硬化性の経時変化(配合直後と50°C30日後のタックフリータイム)：硬化性の経時変化を見る

ために、配合直後とカートリッジを50°Cに30日間保存した後の組成物について、それぞれ20°C湿度65%の条件でタックフリータイムになる時間を測定した。単位：時間。

【0122】塗膜の汚染性：上記組成物を室温で7日間養生し硬化体とした後、水性アクリルエマルジョン塗料を塗布し70°Cで7日間乾燥させた。JIS Z 8901に規定された汚染源粉体を振りかけ、余分な粉体を振り落とした後、軽く水洗し室温乾燥後、試験体表面の塗料汚染状態を目視観察した。○：汚染源は水洗により除去される、塗料汚染なし、△：汚染源のうち水洗により除去され部分あり、塗料汚染一部あり、×：汚染源は水洗により除去されない、塗料汚染顕著、とした。

【0123】以上、結果を表1～3に示す。なお、表1～3（表4～6も同じ）中の重合体末端基欄の「TM」はトリメトキシシリル基、「DM」はメチルジメトキシリル基、「TE」はトリエトキシシリル基、「DE」はメチルジエトキシシリル基を示す。また、表1～3（表5～6も同じ）中の可塑剤水酸基量の単位はミリモル/gを示し、表3（表6も同じ）中可塑剤欄の「DOP」はフタル酸ジ2-エチルヘキシルを、X1は分子量約3000のポリオキシプロピレントリオールを、X2は分子量約1000のポリオキシプロピレントリオールを示す。

【0124】（製造例19）「ポリマーの製造例」
特開平1-170681に記載された方法に基づき1,4-ビス（1-クロロ-1-メチルエチル）ベンゼンを開始剤として三塩化ホウ素を触媒としてイソブチレンを重合させた後脱塩化水素して製造した両末端に約92%の割合でイソプロペニル基を有する分子量が約5000のイソブチレン系重合体に塩化白金酸を触媒としてトリクロロシランを90°C12時間で反応させ、さらにオルトギ酸メチルとメタノールを反応させることで末端にトリメトキシシリル基を有するポリイソブチレン系重合体P14を得た。

【0125】（製造例20）「ポリマーの製造例」
特開平1-170681に記載された方法に基づき1,4-ビス（1-クロロ-1-メチルエチル）ベンゼンを開始剤として三塩化ホウ素を触媒としてイソブチレンを重合させた後脱塩化水素して製造した両末端に約92%の割合でイソプロペニル基を有する分子量が約5000のイソブチレン系重合体に塩化白金酸を触媒としてメチルジクロロシランを90°C12時間で反応させ、さらにオルトギ酸メチルとメタノールを反応させることで末端にメチルジメトキシシリル基を有するポリイソブチレン系重合体P15を得た。

【0126】（製造例21）「ポリマーの製造例」
末端に水酸基を有する水添ポリブタジエン（ポリテールHA、三菱化学社製）の末端水酸基に対して90モル%の3-イソシアネートプロピルトリメトキシシランを反

応させて、末端にトリメトキシシリル基を有する水添ポリブタジエン重合体P16を得た。

【0127】（製造例22）「ポリマーの製造例」

末端に水酸基を有する水添ポリブタジエン（ポリテールHA、三菱化学社製）の末端水酸基に対して90モル%の3-イソシアネートプロピルメチルジメトキシシランを反応させて、末端にメチルジメトキシシリル基を有する水添ポリブタジエン重合体P17を得た。

【0128】（実施例17～21および比較例6、7）

10 P19～P22のうち、表4に示す重合体100部に対し、膠質炭酸カルシウム100部、重質炭酸カルシウム50部、表に示す可塑剤75部、硫酸ナトリウム水和物5部、タレ止め剤1部、N-（2-アミノエチル）-3-アミノプロピルメチルトリメトキシシラン2部、硬化触媒としてスズ（2-エチルヘキサノエート）2部とラウリルアミン0.7部の混合物、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤1部、3級ヒンダードアミン系光安定剤1部、ヒンダードフェノール系酸化防止剤1部を添加して、均一な混合物とした。ただし、実施例20はP14 20 /P15 = 7/3（重量比）で混合したもの100部を重合体として用いた。

【0129】実施例1～16に示したのと同様の方法で配合直後のタックフリータイム（単位：時間）と針入度による硬化速度および実施例1～16に示したのと同様の方法による塗膜の汚染性を調べた。ただし、塗膜の汚染性の試験において、塗料は溶剤型のアルキッド塗料を使用した。結果を表4に示す。

【0130】なお、表4中の可塑剤粘度の単位はボアズ（25°C）である。また、表4中、可塑剤欄のL6は粘度10ボアズ（25°C）のポリブテン、L7は粘度30

30 ボアズ（25°C）のポリブテン、X3は粘度2ボアズ（25°C）のポリブテンを表す。

【0131】（製造例23）「ポリマーの製造例」

重合体P1の100gを攪拌基つきの反応器に入れて100°Cに加熱し、そこへ滴下ロートから、アクリロニトリル15gとスチレン15gおよび2,2'-アゾビスイソブチロニトリル0.3gの溶液を攪拌しながら3時間かけて添加した。さらに2時間100°Cで加熱攪拌を続けてから、減圧下に脱気操作を行い、白濁状の重合体40 混合物P18を得た。

【0132】（製造例24）「ポリマーの製造例」

原料を重合体P1（トリメトキシシリル基末端）の代わりに重合体P7（メチルジメトキシシリル基末端）を使用すること以外は、製造例18と同様にして重合体混合物P19を製造した。

【0133】（製造例25）「ポリマーの製造例」

重合体P1の50gおよび重合体P7の50gを攪拌機つきの反応器にいれ、トルエン50gを加えて希釈した。この混合物を100°Cに加熱し、アクリロニトリル50 20g、スチレン20g、グリシルメタクリレート5

g、および3-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシラン2gに2,2'-アゾビスイソブチロニトリル0.3gを溶解した溶液を3時間かけて攪拌下滴下した。滴下終了後さらに2,2'-アゾビスイソブチロニトリル0.2gのトルエン溶液を30分かけて滴下した後、100°Cで3時間加熱攪拌した。得られた混合物から100°C減圧下でトルエンを留去して、白濁状の重合体混合物P20を得た。

【0134】(製造例26)「ポリマーの製造例」

原料を重合体P1とP7の混合物に代えて重合体P7(メチルジメトキシシリル基末端)を使用すること以外は、製造例20と同様にして白濁状の重合体混合物P21を製造した。

【0135】(製造例27)「ポリマーの製造例」

重合体P12の100gを攪拌機つきの反応器にいれた。これを100°Cに加熱し、スチレン5g、メタクリル酸メチル10g、メタクリル酸ブチル7g、メタクリル酸オクタデシル2g、3-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシラン18g、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル0.5gを溶解した溶液を3時間かけて攪拌下滴下した。滴下終了後さらに2,2'-アゾビスイソブチロニトリル0.2gのトルエン溶液を30分かけて滴下した後、100°Cで3時間加熱攪拌した。得られた混合物から100°C減圧下でトルエンを留去し *

*て、白濁状の重合体混合物P22を得た。

【0136】(製造例28)「ポリマーの製造例」

原料を重合体P12に代えて重合体P8(メチルジエトキシシリル基末端)を使用すること以外は、製造例27と同様にして重合体P23を製造した。

【0137】(実施例22~30および比較例8~1

3) 重合体P18~23のうち、表5、6に示す重合体100部に対し、膠質炭酸カルシウム50部、重質炭酸カルシウム50部、表5、6に示す可塑剤を50部、チ

10 キソ性付与剤3部、3-アミノプロピルトリメトキシラン2部、ベンゾトリアゾール系光安定剤1部、3級ヒンダードアミン系光安定剤1部、ヒンダードフェノール系酸化防止剤1部、脱水剤としてビニルトリメトキシラン1部、および硬化触媒としてジブチルスズオキシドとDOPの反応物(三共有機合成(株)製のNo.918)2部を添加して、均一に混合し湿分を遮ることができるシーリング材用カートリッジに充填して、一液性硬化性組成物を得た。ただし、実施例29はP1/P19=7/3(重量比)で混合したもの100部を重合体と

20 して用いた。

【0138】実施例1~16と同様の試験を行った。結果を表5、表6に示す。

【0139】

【表1】

	実施 例1	実施 例2	実施 例3	実施 例4	実施 例5	実施 例6	実施 例7	実施 例8
重合体	P1	P1	P1	P1	P1	P2	P3	P4
重合体 末端基	TM	TM	TM	TM	TM	TM	TM/ DM	
可塑剤	L1	L2	L3	L4	L5	L1	L1	L1
可塑剤水 酸基量	0.01	0.2	0.2	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
タックフリ-タイ ム(配合直 後)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
タックフリ-タイ ム(50°C3 0日後)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
針入度	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.8	0.6	1.8
塗膜の 汚染性	○	○	○	○	○	○	○	○

	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16
重合体	P5	P6	P10	P11	P12	P1/P7	P13	P1
重合体末端基	TM	TM	TM	TM	TM	TM/DM	TE	TM
可塑剤	L1	L1	L1	L1	L1	L1	L1	なし
可塑剤水酸基量	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	なし
タックフリ-タイム(配合直後)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	1.0	1.0	0.5
タックフリ-タイム(50°C 30日後)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	1.0	1.0	0.5
針入度	0.6	0.5	1.0	1.2	1.0	1.5	1.2	0.5
塗膜の汚染性	○	○	○	○	○	○	○	○

【0141】

【表3】

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
重合体	P1	P1	P1	P7	P8
重合体末端基	TM	TM	TM	DM	DE
可塑剤	DOP	X1	X2	L1	L1
可塑剤水酸基量	0	0.95	3	0.01	0.01
タックフリ-タイム(配合直後)	1	0.5	1	3.5	5.5
タックフリ-タイム(50°C 30日後)	3.5	4	5	4	6
針入度	1	1	1.2	3.5	3.8
塗膜の汚染性	×	△	×	○	○

【0142】

【表4】

	実施 例17	実施 例18	実施 例19	実施 例20	実施 例21	比較 例6	比較 例7
重合体	P14	P14	P16	P14/ P15	P13	P15	P17
重合体 末端基	TM	TM	TM	TM/ DM	TM	DM	DM
可塑剤	L6	L6	L7	L7	なし	X3	X3
可塑剤粘 度(25°C)	10	10	30	30	—	2	2
タックフリ-タイ ム(配合直 後)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	2.5	2.5
針入度	0.7	0.7	0.9	1.5	0.5	2.5	2.5
塗膜の 汚染性	○	○	○	○	○	△	△

【0143】

20【表5】

	実施 例22	実施 例23	実施 例24	実施 例25	実施 例26	実施 例27	実施 例28	実施 例29	実施 例30
重合体	P18	P18	P18	P18	P18	P20	P22	P1/ P19	P18
重合体 末端基	TM	TM	TM	TM	TM	TM/ DM	TE	TM/ DM	TM
可塑剤	L1	L2	L3	L4	L5	L1	L1	L1	なし
可塑剤水 酸基量	0.01	0.2	0.2	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	—
タックフリ-タイ ム(配合直 後)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	1	1	0.5
タックフリ-タイ ム(50°C30 日後)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	1	1	0.5
針入度	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.8	1	0.3
塗膜の 汚染性	○	○	○	○	○	○	○	○	○

【0144】

【表6】

	比較例8	比較例9	比較例10	比較例11	比較例12	比較例13
重合体	P18	P18	P18	P19	P21	P23
重合体末端基	TM	TM	TM	DM	DM	DE
可塑剤	DOP	X 1	X 2	L 1	L 1	L 1
可塑剤水酸基量	0	0.95	3	0.01	0.01	0.01
タケクリ-タイム(配合直後)	1.0	0.5	1.0	2.8	2.5	5.0
タケクリ-タイム(50℃30日後)	2.5	2.5	3.5	3.0	3.0	6.0
針入度	1	1	1.2	2.8	2.5	3.5
塗膜の汚染性	×	△	×	○	○	○

*【0145】

【発明の効果】以上示したように、本発明の室温硬化性組成物はきわめて硬化性および塗料耐汚染性に優れるという特徴を有する。

10

20

*

フロントページの続き

(51) Int.C1.⁷
C 0 8 L 101/10
// C 0 8 F 8/42

識別記号

F I
C 0 8 L 101/10
C 0 8 F 8/42

テーマコード(参考)

(72) 発明者 林 朋美
神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地
旭硝子株式会社内

F ターム(参考) 4J002 AC03X AC03Y AC06X AC06Y
AC07Y AC09X AC09Y AC11W
BB00X BB17Y BB20Y BC03X
BC03Y BC09X BC09Y BC11X
BD00X BE04X BF01X BF02X
BG01X BG04X BC05X BG06X
BG09X BG10X BG13X BL01W
BQ00X CD18Y CD19X CD20X
CF00W CF00Y CF01Y CF21X
CG00W CH02Y CH05W EA046
EE047 EH037 EN007 EZ007
EZ047 FD02Y FD026 FD157
4J005 AA04 AA12 BD08
4J100 AB02P AB03P AB08P AE09P
AE18P AG02P AG04P AJ02P
AL03P AL04P AL08P AL10P
AM02P AM07P AM15P AS02P
AS03P AS07P BC43P BC54P
CA01 CA04 JA01 JA03 JA20